

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WiGBL. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
22. JUNI 1953

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 880 588

KLASSE 120 GRUPPE 11

D 5814 IVd / 120

Dr.-Ing. Heinrich Brendlein, Wolfgang bei Hanau
ist als Erfinder genannt worden

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt/M.

Verfahren zur Herstellung von Ameisensäurealkylestern

Zusatz zum Patent 863 046

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 3. August 1943 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 51)

Das Hauptpatent hat angefangen am 6. Dezember 1942

Patentanmeldung bekanntgemacht am 16. Oktober 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 7. Mai 1953

Im Patent 863 046 ist ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Ameisensäurealkylestern beschrieben worden. Dieses Verfahren besteht darin, daß man die Reaktionsbedingungen, insbesondere Druck und Temperatur, so wählt, daß mindestens so viel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, daß die als Katalysatoren verwendeten Metallalkylate in Lösung gehalten und das Kohlenoxyd mit einem Partialdruck bis zu 30 at und die Alkylatlösung im Gegenstrom miteinander umgesetzt werden, wobei die gebildeten Ameisensäureester von dem im Überschuß angewandten Kohlenoxyd aus der Reaktionszone entfernt werden, während die Katalysatorlösung kontinuierlich in einem besonderen Kreislauf geführt und hierbei erneuert wird.

Es wurde nunmehr gefunden, daß man noch wesentlich bessere Ergebnisse erzielt, wenn man in die Umsetzungszone Kohlenoxyd bzw. kohlenoxydhaltige Gase sowie die betreffenden aliphatischen Alkohole, wie Methanol, welche Alkalimetalle, Erdalkalimetalle bzw. deren Alkoholate gelöst enthalten, kontinuierlich derart einführt, daß sowohl die Alkylatlösung als auch das Kohlenoxyd im Gleichstrom, und zwar in Richtung von unten nach oben durch das Reaktionsgefäß strömt. An und für sich hätte man das Gegenteil erwarten sollen, da auch im vorliegenden Fall der Gegenstrom vorteilhaft wäre, weil hierbei bessere Reaktionsbedingungen zu erwarten wären. Umfangreiche Versuche haben jedoch gezeigt, daß durch die vorliegende Arbeitsweise etwaige Umsatzverminde- 20 25 30

rungen und Störungen des kontinuierlichen Betriebes, wie sie früher vorkamen, praktisch vermieden werden, wenn man gemäß dem neuen Verfahren arbeitet. Im übrigen arbeitet man in der gleichen Weise, wie dies 5 im Patent 863 046 beschrieben ist.

Beispiel

Zur kontinuierlichen Herstellung von Methylformiat kam der in der Abbildung schematisch dargestellte 10 Reaktionsturm 1 zur Anwendung. Er bestand aus einem 8 m langen druckfesten eisernen Rohr von 35 cm lichter Weite und war mit eisernen Füllkörperringen beschickt. Das obere Ende des Reaktionsturmes mündete in einen 45 cm hohen Dampfdom 2 mit einer 15 lichten Weite von 18,5 cm ein. An dem Dampfdom wurden zwei Schaugläser angebracht, die es gestatten, den Flüssigkeitsstand auf einer bestimmten Höhe zu halten. Am unteren Teil des Reaktionsturmes 1, der übrigens ebenso wie der Dampfdom gegen Wärme- 20 abgabe gut isoliert war, wurden Methanol, Natriumethylelat und Kohlenoxyd eingepumpt. Das Natriumethylelat wurde, wie aus der Zeichnung ersichtlich, in dem Rührwerksbehälter 3 aus Methanol und metallischem Natrium hergestellt und gelangte über die 25 Methylatpumpe 4 in den Reaktionsturm. Das Methanol floß aus dem Behälter 5 der Methanolpumpe 6 zu und wurde von dieser über den Methanolvorwärmer 7 mit einer Temperatur von 85 bis 90° in den Reaktionsturm gefördert. 30 Ferner wurde die gesamte im Reaktionsturm vorhandene Flüssigkeit mittels der Flüssigkeitsumwälzpumpe 8 mit einer Geschwindigkeit von 15 Stundenliter so umgewälzt, daß der Flüssigkeitsstrom von unten nach oben durch den Reaktionsturm geleitet wurde. 35 In der gleichen Strömungsrichtung wie die Flüssigkeit wurde Kohlenoxyd, von der Gasumwälzpumpe 9 kommend, durch den Kohlenoxydvorwärmer 10 mit einer Geschwindigkeit von 17 m³ je Stunde (bei 0° mit 76°mm) in den Reaktionsraum geleitet. 40 Die Eintrittstemperatur des Kohlenoxyds in den Reaktionsturm wurde mit dem elektrisch beheizten Vorwärmer 10 so eingestellt, daß nach inniger Durchmischung von Gas und Flüssigkeit eine Temperatur von 85 bis 88° erhalten wurde, was etwa in einer Höhe 45 von 0,80 bis 1,20 m im Reaktionsraum der Fall war. Bei den durchgeführten Versuchen war die Temperatur über die Gesamtlänge des Reaktionsturmes konstant, d. h. die Wärmeableitung nach der Umgebung war kompensiert durch die bei der Reaktion 50 entstehende Wärme.

Das getrocknete frische Kohlenoxyd wurde in dem Kompressor 11 komprimiert und mit Hilfe des automatisch arbeitenden Druckreglers 12 so viel dem Gasumlauf zugeführt, als durch die Bildung von Methylformiat Kohlenoxyd im Reaktionsturm verbraucht 55 wurde.

Zusammen mit dem umlaufenden Gas trat das Methylformiat und ein seinem Partialdruck entsprechender Anteil an Methanol am oberen Ende des 60 Dampfdomes 2 aus. Nach dem Durchgang durch den Kühler 13 wurde in dem Druckabscheider 14 das Gas

von der Flüssigkeit geschieden. Ersteres gelangte zur Gasumlaufpumpe 9 zurück, während die Flüssigkeit, bestehend aus Methylformiat und Methanol, durch das zwischen 14 und dem Entspannungsbehälter 15 angebrachte Ventil auf Normaldruck entspannt wurde. 65

Bei Verwendung von reinem Kohlenoxyd und einem Arbeitsdruck von 30 at konnten in der vorstehend beschriebenen Anordnung 3,1 kg Methylformiat je Stunde im Dauerbetrieb hergestellt werden. Das 70 Methylformiat fiel mit einem Gehalt von 38 bis 40 % Methanol an.

In zwei weiteren Versuchen wurde an Stelle von reinem Kohlenoxydgas ein Gemisch angewandt, welches aus 50 % Wasserstoff und 50 % Kohlenoxyd 75 bestand. Hierbei war die Leistung des Reaktionsturmes bei 50 at Gesamtdruck 2,6 kg Methylformiat je Stunde mit einem Gehalt von 38 % Methanol und bei Anwendung von 30 at 2,1 kg Methylformiat je Stunde mit einem Gehalt von 45 % Methanol. Zur Trennung des Methylformiates von Methanol wurde das Flüssigkeitsgemisch in die Bödenkolonne 16 einlaufen gelassen und am Kopf derselben Methylformiat abgezogen. Das aus dem Reaktionsturm miteingeführte, nicht umgesetzte Methanol wurde am unteren Ende der Kolonne dampfförmig entnommen, im Kühler 17 kondensiert und dem Methanolbehälter 5 zugeleitet, von wo es mit Frischmethanol ergänzt in den Kreislauf zurückgelangte. Leider läßt sich die Bildung kleiner Mengen Natriumformiat in dem Reaktionsturm nicht vermeiden. Damit dieses sich nicht anreichte, wurde ein Teil der umlaufenden Flüssigkeit kontinuierlich abgezogen und dementsprechend die Dosierung des Frischkatalysators geregelt. 80

Bei den durchgeführten Versuchen hat sich eine 95 Katalysatorkonzentration von 1,6 bis 2,5 % Natrium, bezogen auf die umlaufende Flüssigkeit, bewährt. Auch höhere Katalysatorkonzentrationen können mit Erfolg angewandt werden.

PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausbildung des Verfahrens des Patentes 863 046 zur Herstellung von Ameisensäurealkylestern durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit aliphatischen Alkoholen in Gegenwart von Alkali 105 oder Erdalkalimetallen oder deren Alkoxyverbindungen unter Verzicht auf vollständige Umsetzung des vorhandenen Alkohols im kontinuierlichen Betrieb, wobei das Alkoholat im unverändert gebliebenen Alkohol gelöst bleibt und die Reaktionsbedingungen, insbesondere Druck und Temperatur, so gewählt werden, daß mindestens so viel des aliphatischen Alkohols unverändert bleibt, daß die als Katalysatoren verwendeten Alkylate in Lösung gehalten und die Katalysatorlösung und das Kohlenoxyd kontinuierlich in einem besonderen Kreislauf geführt werden und hierbei gegebenenfalls die Katalysatorlösung zum Teil erneuert wird, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das Kohlenoxyd als auch die alkylathaltige Katalysatorlösung im Gleichstrom in Richtung von unten nach oben durch das Umsatzgefäß geführt wird. 110 115 120

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

